


*See English Equivalent*  
*US 4,391,937*

**COLOR-STABLE TITANATE COMPOSITION****Publication number:** JP58071951**Publication date:** 1983-04-28**Inventor:** JIEEMUSU ROBAATO FUARENDAA; ANGERIKA  
HAWAADO MATSUKUHEERU**Applicant:** DOW CORNING**Classification:****- International:** *C08L83/00; C08K5/00; C08K5/04; C08K5/05;*  
*C08L83/04; C08L83/00; C08K5/00; (IPC1-7): C08K5/05;*  
*C08L83/04***- European:** C08K5/00; C08K5/00S**Application number:** JP19820174442 19821004**Priority number(s):** US19810308704 19811005**Also published as:** EP0076630 (A2)  
US4391937 (A1)  
EP0076630 (A3)  
EP0076630 (B1)**Report a data error here**

Abstract not available for JP58071951

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—71951

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 83/04  
C 08 K 5/05

識別記号  
C A F

庁内整理番号  
7019—4 J  
7342—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)4月28日

発明の数 3  
審査請求 未請求

(全 14 頁)

⑭ 色安定性を有するチタネート組成物

⑮ 特 願 昭57—174442

⑯ 出 願 昭57(1982)10月4日

優先権主張 ⑰1981年10月5日⑱米国(US)  
⑲308704

⑳ 発 明 者 ジェームス・ロバート・フアレ  
ンダー  
アメリカ合衆国ミシガン州サン  
フオード・レイクビュー・ドラ  
イブ2480

㉑ 発 明 者 アンゲリカ・ハワード・マツク  
ヘール  
アメリカ合衆国ミシガン州ミッ  
ドランド・ヘムロック・ストリ  
ート706

㉒ 出 願 人 ダウ・コーニング・コーポレー  
ション  
アメリカ合衆国ミシガン州ミッ  
ドランド(番地なし)

㉓ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外4名

## 明 細 書

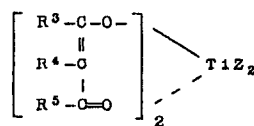
## 1. 発明の名称

色安定性を有するチタネート組成物

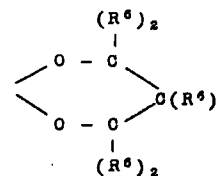
## 2. 特許請求の範囲

(I) 実質的に水分を除いた条件下において、

(a) 式



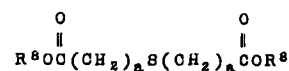
〔式中、

 $R^3$  は炭素数 1～18 の一価の炭化水素基であり、 $R^4$  は炭素数 1～18 の炭化水素基及び水素か  
らなる群から選ばれる一価の基であり、 $R^5$  はそれぞれ炭素数 1～18 の炭化水素基 及  
び脂肪族炭化水素オキシ基からなる群から選ば  
れる一価の基であり、そして $Z$  はそれぞれ炭素数 1～18 の一価の脂肪族炭  
化水素オキシ基及び一価のアシルオキシ基；ヒ  
ドロキシル基； $TiOTi$  結合を形成する二価の炭  
素原子からなる群から選ばれる基であり、そして  $Z$  が一緒になつたときには、式

を有するアルカンジオキシ基(ただし、式中の  
 $R^6$  は水素原子及び炭素数 8 以下の一価の脂肪族  
炭化水素基からなる群から選ばれる基であつて、  
該アルカンジオキシ基に含まれる炭素原子の合  
計数は 18 個以下とする)を形成する)を有す  
るキレート化されたチタン化合物と、

(b) 前記のキレート化されたチタン化合物に可  
溶性であり、そして

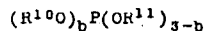
(II) 式



(式中、 $R^8$  は炭素数 1～15 のアルキル基で  
あり、そして  $a$  は 1～4 の整数である)を有す  
るチオアルカン酸のエステル、

(II) 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフエノール、テトラキス〔メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4, 4'-メチレン-ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフエノール)、1, 6-ヘキサメチレン-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)及びチオジエチレン-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)からなる群から選ばれるジ-tert-ブチルフエノール含有化合物、

(III) 式



(ただし、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、炭素数1~18の直鎖又は分枝鎖のアルキル基、及びフェニル基からなる群から選ばれ、そして $b$ は0又は1である)を有するもの、及び式

3

そして水分にさらすと硬化しうるエラストマー性組成物。

(3) 平均式



[式中、

$R$ はいずれも炭素数1~18の一価の炭化水素基、ハロゲン化した一価の炭化水素基及び一価のシアノアルキル基からなる群から選ばれ、

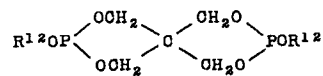
$R^1$ はいずれも炭素数5以下の一価のハロ脂肪族炭化水素基(ただし、酸素に対して $\alpha$ の位置にはハロゲンを含まないものとする)及び一価の脂肪族基からなる群から選ばれ、そして

$m$ は0~3であつて、0~1.99の平均値を有する]

で表わされる10~20,000重量部のシラン又はシラン混合物をさらに含む特許請求の範囲(I)の組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明はキレート化されたチタン化合物、及び該キレート化チタン化合物を触媒として用いる一



(ただし、 $R^{12}$ は炭素数1~18の直鎖又は分枝鎖のアルキル基である)を有するものからなる群から選ばれる有機ホスファイト、及び

(IV) 前記の(II)と(III)との混合物

からなる群から選ばれる100重量部の(a)に対して1~100重量部の添加剤

とを混合して得られる生成物からなり、ガードナーのカラースケールで測定して13以下の色を有し、そして実質的に水分を除いた条件下で貯蔵される組成物。

(2) ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン、平均2.01~4個のアルコキシ基を有するシラン又はシラン混合物、及び100重量部のヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンに対して0.1~10重量部のキレート化チタン化合物とするのに充分な特許請求の範囲(I)の組成物からなり、水分を除いた条件下において安定であり、

4

包装性の室温硬化シリコーン系エラストマー組成物に関する。

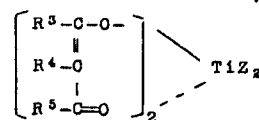
ある領域に属するキレート化チタン化合物は、一包装性の室温硬化シリコーン系エラストマー組成物を硬化させる際の触媒として有用であることが認められている。1967年8月1日付発行の米国特許第3,334,067号において、ワイエンベルグ(Weyenberg)は水分の不存下においては安定であるが、水分にさらすと硬化する組成物を製造する方法を教示している。ワイエンベルグの組成物には、本発明に包含される部類に属する $\beta$ -ジカルボニルチタン化合物が含まれている。他の $\beta$ -ジカルボニルチタン化合物は、1972年9月5日付でスミス(Smith)らに発行された米国特許第3,689,454号に記載されている。

このようなキレート化チタン化合物を含む一包装性のシリコーンエラストマー組成物は、貯蔵中に色が生じる。使用する充填剤の選択又は使用する顔料に起因して、組成物とその製造時点では着色されていれば、色の変化は目立たないですむ。し

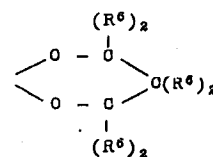
かし、透明又は半透明の組成物が商用製品としては望ましい。そのような場合、貯蔵中に組成物が黄ばむので、キレート化されたチタン触媒を用いることができない。この黄ばむ現象は、テトラアルコキシチタネートのような他のタイプのチタン触媒を用いたときには目立たない。しかし、これらのテトラアルコキシチタネートは、製造が困難であるという別の理由によつて好ましくないことがしばしばある。

一包装性の室温硬化シリコン系エラストマー組成物の触媒用に有用な部類に属するキレート化チタン化合物は、ある種の(1)チオアルカン酸のエステル、(2)ジ-tert-ブチルフェノール含有化合物、(3)有機ホスファイト及び(4)前記の(2)と(3)との混合物からなる群から選ばれる添加剤をキレート化チタン化合物に加えることにより、シリコンエラストマー組成物が貯蔵中に着色するのを防止することができる。

本発明は、(a) 式



(式中、 $R^3$  は炭素数 1～18 の一価の炭化水素基であり、 $R^4$  は炭素数 1～18 の炭化水素基及び水素からなる群から選ばれる一価の基であり、 $R^5$  はそれぞれ炭素数 1～18 の炭化水素基及び脂肪族炭化水素オキシ基からなる群から選ばれる一価の基であり、そして  $Z$  はそれぞれ炭素数 1～18 の一価の脂肪族炭化水素オキシ基及び一価のアシルオキシ基； $TiOTi$  結合を形成する二価の酸素原子からなる群から選ばれる基であり；また  $Z$  が一緒になつたときには、式

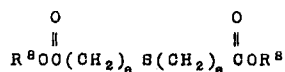


で表わされるアルカンジオキシ基(ただし、式中の  $R^6$  は水素原子及び炭素数 8 以下の一価の脂肪族炭化水素基からなる群から選ばれる基であり、

7

該アルカンジオキシ基に含まれる炭素原子の合計数は 18 個以下とする)を形成する]を有するキレート化されたチタン化合物と、(b)前記のキレート化されたチタン化合物に可溶性であり、そして

(1) 式



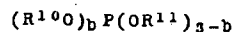
(式中、 $R^8$  は炭素数 1～15 のアルキル基であり、そして  $a$  は 1～4 の整数である)を有するチオアルカン酸のエステル、

(2) 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4, 4'-メチレン-ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、1, 6-ヘキサメチレン-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)及びチオジエチレン-

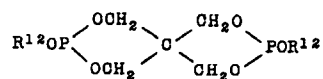
8

ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)からなる群から選ばれるジ-tert-ブチルフェノール含有化合物、

(3) 式



(式中の  $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は炭素数 1～18 の直鎖又は分枝鎖アルキル基、及びフェニル基からなる群から選ばれ、そして  $b$  は 0 又は 1 である)を有するもの、及び式



(式中、 $R^{12}$  は炭素数 1～18 の直鎖又は分枝鎖のアルキル基である)を有するものからなる群から選ばれる有機ホスファイト、及び

(4) 前記の(2)と(3)との混合物

からなる群から選ばれる 100 重量部の(a)に対して 1～100 重量部の添加剤とを混合して得られる生成物からなり、ガードナーのカラースケールで測定して 1.3 以下の色を有する、実質的に水分

9

を除外した条件下で貯蔵される組成物に関するものである。

また本発明は、ヒドロキシル基で末端封鎖されたポリジオルガノシロキサン、平均2.0 1~4個のアルコキシ基を有するシラン又はシラン混合物、前記のキレート化チタン化合物(a)及び前記の添加剤(b)からなり、水分を除いた条件下で安定であり、そして水分にさらすと硬化しうる一包装性の室温硬化シリコン系エラストマー組成物に関するものである。

上記に(a)として記載した部類に属するキレート化チタン化合物は、一包装性の室温硬化シリコン系エラストマー組成物に触媒として用いられる。この種のエラストマー組成物は、水分を除いた条件下においては安定であるが、水分にさらした場合、例えば保存チューブから押出して大気にさらした際に硬化してシリコンゴムになる。これらのエラストマー組成物の中にはコーキング剤及び接着剤として市販されているものが多い。これらのエラストマー組成物の若干は、透明又は半透明


のシリコンゴムが得られるように製造される。この種の組成物においては、貯蔵中に組成物が種々の程度に黄色化し、そのため硬化させた時に透明又は半透明のシリコンゴムが得られないという問題が生じた。この色が、これらのエラストマー組成物に触媒として用いるキレート化チタン化合物に起因するものであることはすでに見いだされている。

今回、キレート化チタン化合物、又はキレート化チタン化合物を含むシリコン系エラストマー組成物に、(b)として特定された添加剤を加えることにより、貯蔵中の発色を制御しうることが発見された。

本発明に有用なキレート化チタン化合物は、一包装性の室温硬化シリコン系エラストマー組成物における触媒として有用な化合物である。これらのキレート化チタン化合物及びその製法については、1967年8月1日付でワイエンベルグに対して発行された米国特許第3,334,067号、1972年9月5日付でスミス及びハミルトン・

11

ジュニア(Hamilton, Jr.)に対して発行された米国特許第3,689,454号、1973年1月2日付でスミス及びビアズ(Beers)に対して発行された米国特許第3,708,467号、ならびに1974年12月24日付でスミス及びハミルトン・ジュニアに対して発行された米国特許第3,856,839号に記載されている。これらのキレート化チタン化合物の多くは市販されている。

本発明の目的に対し、 $R^3$ は炭素数1~18の一価の炭化水素基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、アミル、キシリル、sec-アミル、フェニル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクタデシル、アリル及びヘキセニルであつてよい。 $R^4$ は水素又は炭素数1~18の一価の炭化水素基、例えば $R^3$ について例示したものであつてよく、 $R^3$ と一緒になつた場合の $R^4$ は、それらが結合している炭素原子と共に、式で表わされるような炭素数12以下の環式炭化水素置換基を形成することができる。 $R^5$ は $R^3$ について例示したよう炭素数1

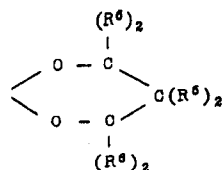
13

12

~18の一価の炭化水素基であつてもよいし、又は炭素数1~18の脂肪族炭化水素オキシ基、例えばメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、アリルオキシ、プロポキシ、tert-ブトキシ、ヘキソキシ、sec-アミルオキシ及びオクタデシルオキシであつてよい。 $Z$ は炭素数1~18の一価のヒドロカルボキシ基、例えばメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、アリルオキシ、プロポキシ、tert-ブトキシ、ヘキソキシ、シクロヘキソキシ、sec-アミルオキシ及びオクタデシルオキシ；炭素数1~18の一価のアシルオキシ基、例えば $\text{CH}_3\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}-$ 及び $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}-$ ；ヒドロキシル基；Ti-O-Ti結合を構成する二価の酸素原子であつてよく、また $Z$ が一緒になつたときには、式

-384-

14



(式中の  $R^6$  は水素原子であつてもよいし、炭素数8以下の一価の脂肪族炭化水素基であつてもよい)で表わされるアルカンジオキシ基を形成する。このアルカンジオキシ基に含まれる炭素原子の総数は18個以下である。前記の一価の脂肪族炭化水素基は、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、アミル、ヘキシル、オクチルのようなアルキル基；ビニル、アリル、*n*-ヘプテニルのようなアルケニル基；ならびにシクロペンチル、1-シクロヘキセニル及び3-メチル-1-シクロヘキセニルのようなシクロアルキル基であつてよい。

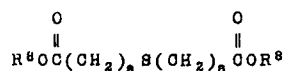
好ましいキレート化チタン化合物は、2がイソプロピル基のもの、又は2個の2が一緒になつて

15

変わる1セットの標準色と比較することによつて測定される。数が大きいほど色は濃くなる。

本発明に有用な添加剤は、キレート化チタン化合物に可溶性であつて、(1)チオアルカン酸のエステル、(2)ジ-*tert*-ブチルフエノール含有化合物、(3)有機ホスファイト、及び(4)前記の(3)と(4)との混合物からなる群から選ばれる物質である。本明細書で用いる「可溶性である」という用語の範囲には、完全に溶解するもののほかに、一部溶解する物質も含まれる。

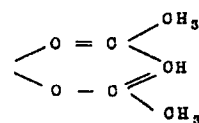
式



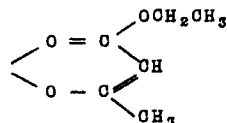
(式中の  $R^8$  は炭素数1~15のアルキル基であり、そして  $a$  は1~4の整数である)で表わされるチオアルカン酸のエステルは本発明にとつて有用である。これらのエステルの中には、例えば3,3'-ジドデシルチオジプロピオネート、ジメチルチオジプロピオネート、ジエチルチオジプロピオネート及びジラウリルチオジプロピオネート

17

1,3-プロパンジオキシ基を形成しているものである。好ましいキレート化基は式



を有するアセチルアセトナト基、及び式



を有するエチルアセトアセタト基である。好ましいキレート化チタン化合物は1,3-プロパンジオキシ-ビス(エチルアセトアセタト)チタンであり、最も好ましい化合物はジイソプロポキシ-ビス(エチルアセトアセタト)チタンである。

13以下のガードナーカラーを有するキレート化チタン化合物は、ガードナーカラーが5又はそれ以下の合格シリコンエラストマー組成物を生じる。ガードナーカラーは、ASTM D 1544に記載のように、試料の色を透明から黄色を経て褐色に

16

のように市販されているものが多い。

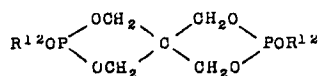
チオアルカン酸のエステルは、色がないこと及び使用されるキレート化チタン化合物に対する溶解度を基準にして選ばれる。完全に溶解しないエステルを用いることも可能であつたが、貯蔵中の変色防止の効果が充分であるとはいえなかつた。好ましいチオアルカン酸エステルは3,3'-ジドデシルチオジプロピオネートである。

また、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフエノール、テトラキス〔メチレン-3-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジ-*tert*-ブチルフエノール)、1,6-ヘキサメチレン-ビス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)及びチオジエチレン-ビス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)からなる群から選ばれるジ-*tert*-ブチ

ルフェノールを含む化合物も本発明に有用である。

本発明に有用であると認められた有機ホスファイトには、式  $(R^{10})_bP(OR^{11})_{3-b}$  (ただし、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は炭素数 1~18 の直鎖又は分枝鎖のアルキル基及びフェニル基からなる群から選ばれ、そして  $b$  は 0 又は 1 である) を有するものが包含される。

有用であると認められた別の有機ホスファイトは、式

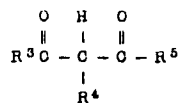


(式中の  $R^{12}$  は炭素数 1~18 の直鎖又は分枝鎖のアルキル基である) で表わされる化合物である。有機ホスファイト(3)で市販されているものが多々ある。有機ホスファイトの例には、フェニルジイソデシルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、トリイソデシルホスファイト、ジ(イソデシル)ペンタエリトリールジホスファイト及びジ(ステアリル)ペンタエリトリールジホスファイトが包含される。好ましい添加剤

19

(b)を加えて混ぜ合わせるだけで混合することができる。キレート化チタン化合物が水分と反応するので、この混合操作は実質的に水分を除外した条件下で行わねばならない。仕上り組成物も実質的に水分を除いた条件下に貯蔵する必要がある。

添加剤(b)を製造過程におけるキレート化チタン化合物(a)に添加してもよい。本発明のキレート化チタン化合物は、式



(式中の  $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は前記に定義したとおりである) を有する  $\beta$ -ジカルボニル化合物を反応性のチタン化合物、例えば炭素数 1~18 の脂肪族アルコールのチタンのオルトエステルに加えることによつて製造できる。混合すれば反応は自然に起きる。好ましいジカルボニル化合物は、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート及びオクタールアセトアセテートのようなアセト酢酸の低級アルキルエステルである。脂肪族アルコ

はジ(ステアリル)ペンタエリトリールジホスファイトである。

また添加剤として、上記の(2)に属するジ-tert-ブチルフェノール含有化合物及び(3)に属する有機ホスファイトからそれぞれ選ばれる 1 種又はそれ以上の物質の混合物を用いることもできる。ジ(ステアリル)ペンタエリトリールジホスファイトとテトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンとの混合物が特に有用であると認められた。

本発明の組成物は、前記に示した式を有するキレート化チタン化合物(a)と、キレート化チタン化合物 100 重量部に対して 1~100 重量部の添加剤(b)とを混合して得られる生成物である。組成物中の(a)対(b)の割合は、添加すべきシリコン系エラストマー組成物に所望される各成分の量によつて主としてきまる。

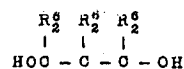
キレート化チタン化合物(a)及び添加剤(b)は、キレート化チタン化合物(a)に対して所望量の添加剤

20

ールのチタンオルトエステルの例としては、テトラ-イソプロポキシチタネート、テトラ-メトキシチタネート及びテトラ-オクタデシルオキシチタネートをあげることができる。

本発明のチタン含有組成物は、水分を実質的に除いた条件下において、前記の脂肪族アルコールのチタンオルトエステルに添加剤(b)を加えることによつて製造することができる。次いで、チタンオルトエステル 1 モル当り 2 モルの  $\beta$ -ジカルボニル化合物となるような量で  $\beta$ -ジカルボニル化合物を量過で加える。反応は自然に起こる。反応が完結した後、減圧下に混合物を加熱して揮発性物質を除く。水分にさらさないようにして生成物を貯蔵する。この生成物は、チタンがキレート化された形のジアルコキシチタン化合物である。

このジアルコキシチタン化合物を、式



(式中の  $R^6$  は前記に定義したとおりである) で表わされるアルカンジオールとさらに反応させる

ことができる。ジアルカンジオールは、化学量論量においてジアルコキシチタン化合物に加えられる。減圧下に混合物を加熱して副生物のアルコールを除去すると共に、反応完結を促進する。生成物を水分にさらさないようにして貯蔵する。(a)に属する種々のキレート化チタン化合物を製造する別の方法は、前掲の各文献に記載されている。

(a)及び(b)を含む、上記定義した組成物の利用について説明するに当たり、この組成物をチタン含有組成物と称することにする。

本発明は、(I)ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン、(II)平均2.01～4個のアルコキシ基を有するシラン又はシラン混合物、及び(b)キレート化されたチタン触媒からなるエラストマー組成物において、前記のチタン含有組成物を用いることを包含するものである。キレート化されたチタン触媒自体の代りに本発明の組成物を用いることにより、シリコンエラストマー組成物の着色が防止される。

この種のシリコン系エラストマー組成物に用

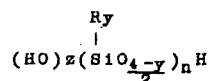
23

中のシランの合計量を基準にして0～1.99の平均値を有する。mが0又は1の値を有するシランを用いた場合には、このシランは架橋結合剤として作用する。mの値が2であるときには、シランは二官能性であつて連鎖延長剤として作用する。シリコンエラストマー組成物が硬化性であるためには、mの平均値は0～1.99でなくてはならず、約1.0が好ましい平均値である。好ましいシランはメチルトリメトキシシランである。

現在公知の市販されている一包装性室温硬化シリコン系エラストマー組成物の多くは、キレート化チタン化合物を触媒として用いている。この種の硬化性シリコンエラストマー組成物及びそれらの製法については、1967年8月1日付でワイエンベルグに対して発行された米国特許第3,334,067号、1970年3月10日付のマザーリー(Matherly)の同第3,499,859号、1972年9月5日付のスミス及びハミルトン・ジュニアの同第3,689,454号、1973年1月2日付のスミス及びピアズの同第3,708,467

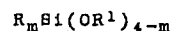
25

いられるヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンは、25℃において少なくとも0.025 Pa・sの粘度を有し、かつ、平均式



(式中、xは1～1.01の平均値を有し、yは1.99～2の平均値を有し、y及びxの合計は3に等しく、Rはいずれも炭素数1～18の一価の炭化水素基、ハロゲン化された一価の炭化水素基及び一価のシアノアルキル基からなる群から選ばれ、そしてnは整数である)を有する。Rがメチル基であるのが望ましい。

用いられるシラン又はシラン混合物は、平均式



(式中、Rは前記と同義である)を有する。R<sup>1</sup>はいずれも炭素数5以下の一価のハロ脂肪族炭化水素基(炭素に対してα-位にハロゲン化を含まないもの)及び一価の脂肪族炭化水素基からなる群から選ばれる。mの値は0～3であり、組成物

24

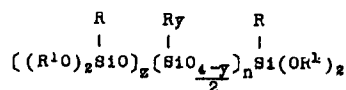
号、ならびに1975年12月16日付のジュモーリン(Dumoulin)の同第3,926,896号に開示されている。これらの特許明細書は、すべて本発明の組成物が役に立つシリコン系エラストマー組成物とそれらの製造法を教示している。

水分を除いた条件下においては安定であるが、水分にさらすと硬化するシリコンエラストマー組成物の製造方法は、実質的に水分が除かれた条件下において、ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンと、平均2.01～4個のアルコキシ基を有するシラン又はシラン混合物と、キレート化チタン触媒とを混合することからなる。これらの成分を混合すれば、相互反応が生じて水分除外条件下で安定であつて、長期の保存が可能な物質が得られる。しかし、この物質は水分、例えば大気中の水分にさらされると、数分ないし数時間の間に自然に硬化してゴム状の物質になる。水分の不存在下に、これらの3種類の成分を混合して形成される生成物の性質は正確には不明である。しかし、シラン(II)のアルコキシ基が(I)のヒドロキ

26



シロキサンと反応することにより、次の構造



を有するシロキサンが生成され、同時にアルコールが消去されるものと考察される。このシランは、水分に触れると加水分解を起こしやすいので、混合及びその後の混合物の貯蔵中、水分を除くように注意すべきである。(1)に含まれる珪素結合ヒドロキシル基1モル当り少なくとも1.0モルのシラン(II)が含まれるのが望ましい。シランの使用量上限値は厳密に考えなくてよい。充填剤又は安定剤のような他の成分にまじり、又は貯蔵中にまぎれてむねのある偶発的な水分の存在に起因するゲル化から系を保護するためには、1.0モル以上のシランを用いることが望ましい。

水分にさらした際の硬化時間を適切にするためには100重量部の(1)に対して少なくとも0.1重量部のキレート化チタン化合物が生じるのに十分な量の本発明のチタン含有化合物を含ませるべき

27

わめて高水準量は、不必要にコスト高となるうえ、添加剤による希釈が原因となつて物理的性状の劣化を招く。0.2～0.8重量部の量が好ましい。

添加剤(2)のジ-tert-ブチルフェノールの使用量もそれほど厳密なものではない。シリコンエラストマー組成物に含まれるポリジオルガノシロキサン100重量部を基準にして、0.015～5重量部の水準で添加剤(2)を用いれば、貯蔵中の着色防止に有効であろう。0.1～0.5重量部の量が好ましい。

シリコンエラストマー組成物に含まれるポリジオルガノシロキサン100重量部を基準にして、0.001～1重量部の量における添加剤(3)である、前記の式で示される有機ホスファイトは、貯蔵中における着色を有効に防止する。0.01～0.2重量部の量が好ましい。

シリコンエラストマー組成物に所望される成分(a)及び(b)の量がきまれば、本発明のチタン含有組成物中における(a)対(b)の割合がきまる。好ましいチタン含有組成物は、100重量部のジイソブ

である。10重量部又はそれ以上の多量のキレート化チタン化合物を用いることはできるが、大量に用いてもそれだけの効果はない。好ましい量は0.5～2.5重量部の範囲内である。

従来用いられたキレート化チタン化合物の代りに本発明のチタン含有組成物を用いるならば、チタン含有組成物中に含まれる添加剤によつて、シリコンエラストマー組成物の着色が抑制される。シリコンエラストマー組成物中における添加剤の所要量は、少なくとも選ばれる添加剤、選ばれるキレート化チタン化合物の量及び性質、ならびに許容されうる変色の程度によつてきまる。添加剤の量を多くすれば、貯蔵中の色の変化は少なくなる。

添加剤(1)のチオアルカン酸エステルの使用量はそれほど厳密に考える必要はない。組成物に含まれるポリジオルガノシロキサン100重量部を基準にして、0.05重量部といった低水準の添加剤をシリコンエラストマー組成物に含ませれば有効であると考えられる。添加剤10部といったき

28

ロキシピス(エチルアセトアセト)チタンと10重量部のジ(ステアリル)ペンタエリトリールジホスファイトとを混合して得られる生成物である。

本発明の別の組成物は、チタン含有組成物〔キレート化チタン化合物(a)と添加剤(b)とが含まれる〕とシラン又はシラン混合物(II)とを混合して製造される。それらは実質的に水分の不存在下において混合される。チタン含有組成物に加えられるシランの量は、100重量部のキレート化チタン化合物(a)を基準にして10～20,000重量部の範囲でよい。好ましい成分を用いた場合、シランの量はキレート化チタン化合物(a)100重量部に対して100～1000重量部とすることができる。個々のシリコンエラストマー組成物に用いる場合のチタン含有組成物に含まれる(a)に対するシラン又はシラン混合物(II)の重量比については、シリコンエラストマー組成物の最終配合において所望される相対的な各原料の配合量と一致するようにこれを選ぶことができる。

シリコーンエラストマー組成物を製造する方法については、実質的に水分にさらされないようにする点を除いては、ほかに臨界的要素をなすものはない。ポリジオルガノシロキサン及び充填剤を他の成分、例えばクリープ防止硬化剤その他の充填剤等と共に混合するのが望ましい。このベース混合物を加熱し、及び（又は）減圧下に置くことにより、存在するいつさいの水分を除去する。次に乾燥ベース混合物をシラン(II)及び添加剤を加えたチタン含有組成物(III)と組合せる。(II)及び(III)と混合したりえ、総合ミツクスをベース混合物と混合する方法により、任意の他の液体添加剤を好都合に加えることが可能である。シラン(II)、キレート化チタン化合物(IV)、及び添加剤(V)は、上記以外の任意の所望の順序で、また個別にも、あるいは混合物としても添加することができる。

シリコーンエラストマー組成物には、他の成分、例えばシリコーンゴムに通常用いられる充填剤、充填剤を処理するためのクリープ防止硬化剤、ジュロメーター値を下げるための可塑剤、及び圧縮

永久歪添加剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤や難燃剤といった特定の性状を改善するための成分を含ませることができる。これらの添加成分に伴つて認識可能量の水分を導入しないように注意をしなければならない。また、金属の電気化学列における鉛から始まつてマンガンに終わるまでの範囲内の金属のカルボン酸塩、アルコール及び（又は）キレートを小割合量で含ませることにより、エラストマー組成物を変性して硬化時間を短縮させることもできる。

本発明による改良されたシリコーンエラストマー組成物は、組成物が透明もしくは半透明の場合、又は灰色の場合に特に有用である。この種のシリコーンエラストマー組成物において、キレート化チタン触媒そのものの代りに本発明のチタン含有組成物を用いることにより、貯蔵中における着色又は変色を防止すること又は遅らせることができる。これらのシリコーンエラストマー組成物は、コーキング用、被覆用に有用であり、接着剤としても、また電気絶縁材としても有用である。

## 3 1

以下に示す実施例は単に説明を目的としたものであつて、前記特許請求の範囲の欄に適法に記載された本発明を限定するものと理解すべきでない。例中に記載の部はすべて重量部である。ジュロメーター値はASTM D 2240により、また引張り強度及び伸び率はASTM D 412により測定した値である。Meはメチル基を表わし、Etはエチル基を表わす。

## 例 1

種々の添加剤を用いて一包装性の室温硬化シリコーンゴムを製造し、貯蔵中における黄色の形成が防止できるか否かを測定した。

ドウ型ミキサー内で、25℃の粘度が13.5 Pa・sのヒドロキシル末端封鎖ポリジメチルシロキサン100部、約200 mg/gの表面積を有するヒュームドシリカ10部、及び25℃の粘度が0.5 Pa・sであり、約4.5重量%のヒドロキシル基を含むヒドロキシル末端封鎖ポリメチルフェニルシロキサン1.5部を混合してベース混合物を製造した後、3本ロール式ミルに1回通した。次にこの

## 3 2

混合物をポリエチレン製のチューブに詰めて脱気した。

メチルトリメトキシシラン8部、ジイソボロポキシービス（エチルアセトアセタト）チタン2部及び表1に記載の量における各添加剤を混合し、チューブ内の前記混合物に加えた。本質的に水分を除外した条件下において、架橋結合剤、触媒及び添加剤と一緒に混ぜ合せ、チューブ内のベース混合物に加えた。すべての成分を混合した後、再びチューブの脱気処理を行つた。チューブを24時間室温に放置してから脱気を行つた。

室温で1時間経過後、エラストマー組成物の若干をチューブから面の上に押し出し、約1.5mmの均一の厚さにそれをのばし、23℃及び相対湿度50%において硬化させて試料スラブを製造した。別のチューブを70℃で4週間エージングして貯蔵時のエージング作用を促進した後、前記のように試料スラブを製造して色の測定に供した。

室温で1週間後に製造した試料スラブの色を観察し、また物理的性状について試験した。

室温で1週間エージングした後で硬化させた試

料と、70℃で4週間エージングした後で硬化させた試料とについて色の変化を比較した。試料を観察し、表1に示すようにそれらの色を記録した。またいくつかのスラブについては、イリノイ州スコークーのサージェント・ウエルヒ・サイエンティフィック社 (Sargent-Welch Scientific Co.) から供給されたヘリツジ・ガードナー (Helligo-Gardner) 比色計を用いて色の比較を行った。

この器械には、透明から濃褐色までの色相の目盛りがついており、透明が1の数で示され、数が多くなるにつれて色が濃くなる。6～7の読取り値は明確な黄色であり、2～5はほとんど透明である。合格と目される当初の色はガードナーカラーの2又はそれ以下である。2～4の色の変化は許容されるが、5又はそれ以上の色は不合格である。

表に示した色の順序(最も淡色のものから並べて)は、アイボリー、濃アイボリー、帯黄色、淡黄色、黄色、鮮黄色、濃黄色、サーモン及び褐色である。

#### 例 2

35

りも少し濃いことを意味する。「淡」というのは対照例よりも色がうすいことを意味する。「同」というのは対照と同じ色という意味である。「濃赤」はきわめて濃い紅色をいう。「黒」は黒い色をいう。「褐」は褐色を意味する。「濃褐」は濃暗褐色である。1箇月経過後の色を試料の当初の色と比較した。

沈殿の傾向性は、わずかに沈殿(「微沈殿」)、若干沈殿(「少々沈殿」)及び著るしい沈殿(「多沈殿」)として表に示す。

#### 例 4

一連の一包装性室温硬化シリコン系エラストマー組成物を製造し、用いた添加剤の添加方法による着色防止性能を比較した。

25℃における粘度が約4.0 Pa・sのヒドロキシル末端封鎖ポリジメチルシロキサン30部、25℃における粘度が約50 Pa・sのヒドロキシル末端封鎖ポリジメチルシロキサン70部、例1のポリメチルフェニルシロキサン1.5部及び例1のヒュームドシリカ14部を混合し、例1の手法

ポリメチルフェニルシロキサンを3部用いた以外は、例1にならつてベース混合物を製造した。ベースをいくつかに分け、それぞれ表2に記載の添加剤を用いて例1のように触媒含有物とした。例1と同じように、種々の組成物をチューブにつめ、エージングを施し、そしてスラブを製造したうえ試験した。結果を表2に示す。

#### 例 3

添加剤各1.57ミルモルを2gのジイソプロポキシビス(エチルアセトアセタト)チタン及び2gのメチルトリメトキシシランと混合することにより、多数の添加剤について、一包装性室温硬化シリコン系エラストマー組成物における有効性の有無をふるい分けた。水分を除いた条件下において、室温で1箇月間3種類の混合物を貯蔵してから、不安定の兆候を観察した。結果を表3に示す。色が濃くなつたり、沈殿したりしないものは好適な添加剤といえる。

当初の色は添加剤を含まない対照試料と比較した。表中のわずかに濃い(「微濃」)は、対照よ

36

に従つてベース混合物を製造した。

メチルトリメトキシシラン9部、ジイソプロポキシビス(エチルアセトアセタト)チタン2部、ジブチル錫ジオクトエート0.02部及び $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3HNCH_2CH_2NH_2$  0.2部からなる混合物を用い、例1の方法にならつて上記ベース混合物の第1部分に触媒を含ませて試料1を得た。

キレート化チタン触媒に代えて、ジイソプロポキシビス(エチルアセトアセタト)チタン90重量%とジ(ステアリル)ペンタエリトリールジホスファイト10重量%とを含むチタン含有組成物を用いた以外は同様の混合物を用いて前記と同様にベース混合物の第2部分に触媒を含ませて試料2を得た。チタネートに添加剤を混合して製造した上記のチタン含有組成物は、9～10のガードナーカラーを有していた。

キレート化チタン化合物の製造過程において、下記に述べる方法で添加剤を加えた以外は第2部分と同じようにして、前記ベース混合物の第3部分に触媒を含ませて試料3を得た。

14の三つ口丸底フラスコに温度計、攪拌機及び添加漏斗をとりつけ、正の窒素圧力下に保つた。フラスコ内の23.8gのテトライソプロポキシチタネートに35.53gのジ(ステアリル)ペンタエリトリールジホスファイトを加えた。次に添加漏斗から218.1gの $\text{CH}_3\text{COOH}_2\text{CO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ を41分に亘つて添加した。温度は49℃に上昇した。反応混合物を1夜室温に静置したが顕著な変化はなかつた。次いで50℃に加熱し、68℃の温度で減圧下に揮発性成分を除去した。室温に冷却したところ、生成物はレモン-黄色の軟泥状物質であつたが、後に固化した。このチタネート-添加剤混合物のガードナー値は10であつた。

上記の各シリコンエラストマー組成物のチューブを次にエージングし、表4に示すエージング期間経過後の硬化性状及び色の比較を行つた。各エージング期間が経過した後、例1におけると同じようにスラブを製造して試験を行つた。結果を表4に示す。

キレート化チタン触媒のみを含むチューブは、

39

ス〔メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタンとの混合物であつた。添加剤の使用量は、キレート化チタン化合物に対する量として表5に示すとおりである。

キレート化チタン触媒の代りに、キレート化チタンに本例で製造した表5に示す添加剤を加えたものを触媒とした以外は、例4におけると同じように一連の一包装性の室温硬化シリコン系エラストマー組成物を製造した。触媒入りのシリコンエラストマー組成物を入れたチューブを、例1におけると同じようにエージングし、試験用スラブとなし、そして試験した。種々のスラブの色及び物理的性状は表5に示すとおりであつた。

添加剤を高水準で含むスラブは色の変化が少なかった。混合添加剤のB及びCがA単体よりも上まわる利点を示すことはなかつた。

#### 例 6

例4におけると同じ組成の2種の同じようなシリコンエラストマー組成物を製造した。最初の

50℃で12週間エージングした際に許容不能な程度に着色した。添加剤を含ませたチューブの方は、50℃で17週間エージングを施した後でも許容しうる色を依然として有していた。添加剤を含むスラブの引張り強度の初期の引張強度に対する保留率は高水準に保たれていた。

#### 例 5

キレート化チタン触媒であるジイソプロポキシ-ビス(エチルアセトアセタト)チタンに対して種々の量の添加剤を加えたときの効果を調べてみた。

ジイソプロポキシ-ビス(エチルアセトアセタト)チタンの新しい試料を製造した。製造後直ちに種々の添加剤の量を変えてキレート化チタン触媒と混合し、貯蔵時の着色を防止してみた。添加剤Aはジ(ステアリル)ペンタエリトリールジホスファイトであつた。添加剤Bは、付随的成分として約1重量%のトリイソプロパノールアミンを含む以外は添加剤Aと同じものであつた。添加剤Cは2重量部の添加剤Aと1重量部のテトラキ

40

組成物にはキレート化チタン触媒1部を加えて触媒含有組成物にした。次の組成物には、同じキレート化チタン触媒1部に0.1部のジ(ステアリル)ペンタエリトリールジホスファイトと0.1部のテトラキス〔メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタンとの混合物を加えたものを触媒として混ぜた。70℃で2週間チューブにエージングを施してから、例1におけると同じように試料スラブを製造した。添加剤混合物を含む材料で製造したスラブは変色しなかつたが、添加剤を含ませなかつた対照試料は黄変した。

表 1

添 加 剤	量 (部)	色		ガードナーカラー	
		1週間/室温	4週間/70℃	1週間/室温	4週間/70℃
なし*	-	アイボリー	黄 色	2-3	5-6
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> *	0.25	アイボリー	黄 色	3-4	5-6
NaOMe*	0.08	アイボリー	黄 色	2-3	6-7
過酸化ベンゾイル*	0.44	淡黄色	濃黄色	3-4	8-9
(EtO) <sub>3</sub> P	0.26	アイボリー	濃アイボリー	2-3	3-4
4, 4'-チオビス(6-テトラブチル メタクレゾール)*	0.56	サーモン	褐 色	12-13	12-13
3, 3'-ジドデシルチオジプロピオネ ート	0.81	アイボリー	濃アイボリー	1-2	2-3
2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチ ルフエノール	0.38	アイボリー	濃アイボリー	1-2	3-4
4-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシベ ンゾフェノン*	0.61	鮮黄色	黄 色	7-8	9-10
テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ -tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェ ニル)プロピオネート]メタン	0.42	アイボリー	濃アイボリー	2-3	3-4
2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフ エノン*	0.36	鮮黄色	黄 色	8-9	10-11
(EtO) <sub>3</sub> P/テトラキス[メチレン-3 -(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4' -ヒドロキシフェニル)プロピオネ ート]メタン	0.14/ 0.21	アイボリー	濃アイボリー	2-3	4-5

\* 比較例

(43)

表 2

添 加 剤	量 (部)	色		ガードナーカラー	
		1週間/室温	4週間/70℃	1週間/室温	4週間/70℃
なし*	-	アイボリー	黄 色	1-2	5-6
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> *	0.2	アイボリー	黄 色	2-3	5-6
NaOMe*	0.2	アイボリー	濃黄色	1-2	8-9
過酸化ベンゾイル*	0.2	淡黄色	濃黄色	3-4	7-8
3, 5'-ジドデシルチオジプロピオネート	0.2	アイボリー	濃アイボリー	1-2	2-3
2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフ エノール	0.2	アイボリー	濃アイボリー	1-2	3-4
テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ -tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェ ニル)プロピオネート]メタン	0.2	アイボリー	濃アイボリー	1-2	3-4
トリイソデシルホスファイト	0.2	アイボリー	帯黄色	1-2	4-5
トリイソデシルホスファイト/テトラキ ス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブ チル-4'-ヒドロキシフェニル)プロ ピオネート]メタン	0.1/ 0.1	アイボリー	濃アイボリー	1-2	2-3
ジ(ステアрил)ペンタエリトリート ルジホスファイト	0.2	アイボリー	アイボリー	1-2	2-3
ジ(ステアрил)ペンタエリトリート ルジホスファイト/テトラキス[メチ レン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4' -ヒドロキシフェニル)プロピオネ ート]メタン	0.1/ 0.1	アイボリー	アイボリー	1-2	1-2

\* 比較例

(44)

表 3

添 加 剤	量	色		沈殿状態	適 否
		当 初	1ヶ月後		
な し*	-	-	変化なし	-	-
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> *	0.20	微 濃	変化なし	微沈殿	否
NaOMe*	0.072	微 濃	変化なし	微沈殿	否
過酸化ベンゾイル*	0.45	淡	紅 - 褐	稍々沈殿	否
(EtO) <sub>3</sub> P	0.26	同	変化なし	-	適
4,4'-チオビス(6-tert-ブチル メタクレゾール)*	0.53	極濃紅	-	-	否
3,3'-ジオクタシルチオジプロピ オネート*	1.07	淡	変化なし	多沈殿	否
3,3'-ジドデシルチオジプロピオネ ート	0.81	淡	変化なし	微沈殿	適
ジフェニルアミン/アセトン生成物*	0.36	黒	変化なし	-	否
2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチ ルフェノール	0.40	微 濃	変化なし	-	適
重合トリメチルジヒドロキノリン*	0.27	褐	変化なし	-	否

(45)

表 3 (続き)

添 加 剤	量	色		沈殿状態	適 否
		当 初	1ヶ月後		
sym-ジ-β-ナフチル-p-フェ ニレンジアミン*	0.57	濃 褐	変化なし	多沈殿	否
4-ドデシルオキシ-2-ヒドロキ シベンゾフェノン*#	0.60	微 濃	変化なし	-	否
重合1,2-ジヒドロ-2,2,4 -トリメチルキノリン*	0.27	濃 褐	変化なし	微沈殿	否
テトラキス〔メチレン-3(3,5 -ジ-tert-ブチル-4'-ヒ ドロキシフェニル)プロピオネ ート〕メタン	0.42	同	変化なし	稍々沈殿	適
2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジ メトキシベンゾフェノン*	0.43	紅 色	変化なし	微沈殿	否
2-ヒドロキシ-4-メトキシベン ゾフェノン*#	0.36	微 濃	変化なし	-	否

\* 比較例

# シーラントにおいては鮮黄色になる

(46)

表 4

エージング	試料	ジユロメーター値	引張り強度 (MPa)	伸び率 (%)	200% モジュラス (MPa)	引張り強度の 保留%	ガードナーカラー
1週間 室温	1*	30	2.09	498	0.91	-	2-3
	2	28	1.57	477	0.78	-	1-2
	3	30	1.50	461	0.77	-	2-3
1週間 50℃	1*	24	1.99	485	0.90	95	2-3
	2	20	1.50	469	0.77	96	1-2
	3	23	1.55	481	0.76	103	2-3
4週間 50℃	1*	25	1.60	526	0.76	76	3-4
	2	24	1.22	537	0.65	78	2-3
	3	21	1.22	515	0.64	81	2-3
12週間 50℃	1*	17	0.48	249	-	23	6-7
	2	16	0.40	178	-	25	2-3
	3	17	0.42	222	-	28	2-3
17週間 50℃	1*	-	-	-	-	-	6-7
	2	-	-	-	-	-	1-2
	3	-	-	-	-	-	2-3
* 比較例							

(47)

表 5

添加劑 量(%)		ガードナーカラー	物理的性状				
			當		初		
			ジユロメーター 一價 シヨア	引張り強度 MPa	伸び率 %	50℃で4週間エージングした後 引張り強度 MPa	伸び率 %
A	0.5	4-5	24	1.49	458	1.16	450
	1.0	4-5	27	1.65	546	1.31	420
	3.0	1-2	26	1.54	503	1.45	552
	5.0	1-2	25	1.47	209	-	-
B	1.0	4-5	27	1.54	452	1.03	468
	5.0	1-2	25	1.32	446	1.12	479
C	0.5	4-5	25	1.59	504	1.07	463
	1.0	4-5	26	2.07	505	1.06	470
	3.0	2-3	28	1.53	542	1.02	465

\* 硬化に先立ち50℃で9週間エージングした後で硬化させたときの組成物の色